

Docket No.: 50024-025

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of : Customer Number: 20277

Takao INOUE, et al. : Confirmation Number:

Serial No.: : Group Art Unit:

Filed: March 17, 2004 : Examiner:

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE
MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

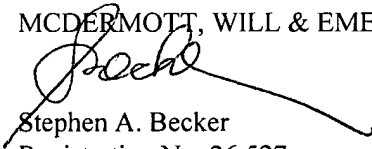
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. JP 2003-082305, filed on March 25, 2003.

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Stephen A. Becker
Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:gav
Facsimile: (202) 756-8087
Date: March 17, 2004



50024-025
Takao INOUE, et al.
March, 17, 2004

McDermott, Will & Emery

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

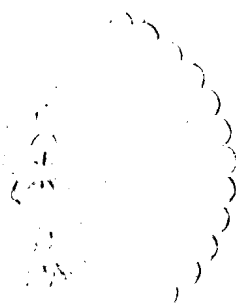
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 0 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 3 0 5]

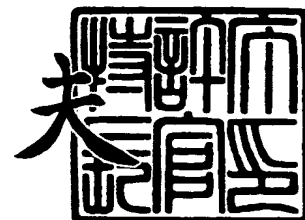
出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 5 8 2 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 NPX1030008

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 井上 尊夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 板谷 昌治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤本 正久

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098305

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 祥人

【電話番号】 06-6330-5625

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 032920

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006012

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池、正極活物質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極と、リチウムを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、非水電解質とを備え、

前記正極活物質は、リチウムを含有する層状岩塩構造を有しかつリチウムの一部がマグネシウムで置換された酸化物からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記酸化物は、組成式 $Li_aMgbM1O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であり、前記組成式において $a+2b=1$ 、 $0<a<1$ および $0<b<0.5$ であり、M1 はコバルト、マンガン、鉄およびニッケルよりなる群から選択された 1 種以上の金属であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記酸化物は、組成式 $Li_aMgbCoO_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であり、前記組成式において $a+2b=1$ 、 $0<a<1$ および $0<b<0.5$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記酸化物の前記リチウムの一部は、電気化学的にマグネシウムで置換されたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記酸化物の前記リチウムの一部は、カチオンがマグネシウムであるイミド塩またはスルホン酸塩を含む非水電解質により電気化学的にマグネシウムで置換されたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記酸化物の前記リチウムの一部は、カチオンがマグネシウムであるスルホニルイミド塩を含む非水電解質により電気化学的にマグネシウムで置換されたことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 リチウムを吸蔵および放出可能な正極活物質であって、

リチウムを含有する層状岩塩構造を有しかつリチウムの一部がマグネシウムで置換された酸化物からなることを特徴とする正極活物質。

【請求項 8】 リチウムを含有する層状岩塩構造を有する酸化物におけるリチウムの一部を電気化学的にマグネシウムで置換することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項 9】 リチウム塩を含む非水電解質中に負極と前記酸化物を含む正極とが配置されたセルを作製し、前記セルの充電を行うことにより前記酸化物中のリチウムの一部を引き抜いた後、リチウム塩を含む非水電解質をマグネシウム塩を含む非水電解質に交換し、前記セルの放電を行うことによりマグネシウムを前記酸化物に挿入することを特徴とする請求項 8 記載の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質二次電池、正極活物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

コバルト酸リチウムを始めとする層状岩塩構造を有する金属酸化物は、高い電圧を示す正極活物質として現在リチウムイオン電池に用いられている。しかし、容量密度が $125 \sim 150 \text{ mAh/g}$ と低いため、さらなる高容量化技術の開発および代替物質の検討が盛んに行なわれている（例えば、特許文献 1 および 2 参照）。

【0003】

【特許文献 1】

特開 2001-243951 号公報

【特許文献 2】

特開 2001-155729 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

コバルト酸リチウムの理論容量密度は約 274 mAh/g と高い。しかし、現

在では、この理論容量密度の 55% に当たる 150 mAh/g 程度が正極材料として利用できる限界であると言われている。そこで、コバルト酸リチウムの高容量密度化が望まれている。

【0005】

本発明の目的は、容量密度の向上が可能な非水電解質二次電池、正極活物質およびその製造方法を提供することである。

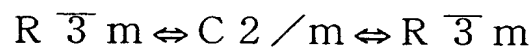
【0006】

【課題を解決するための手段および発明の効果】

コバルト酸リチウムを $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ で表し、六方晶で帰属した場合、a 軸長は、 $x = 0.5$ 程度までは縮み、それ以上では伸びる傾向にある。一方、c 軸長は、 $x = 0.6$ 程度までは伸び、それ以上では縮む傾向にあり、出発物質である $x = 0$ のときより短くなるまで収縮する。つまり、コバルト酸リチウムは、 $x = 0.6$ までは充電とともに格子体積が膨張し、 $x = 0.6$ 以上になると収縮する。 $0.25 \leq x < 0.75$ の領域内のほぼ中間 ($x = 0.45 \sim 0.55$) の領域で次の相転移が起こり、この領域を境界としてコバルト酸リチウムの実質容量が決定される。

【0007】

【化 1】



【0008】

このようなコバルト酸リチウムの構造変化は、層状岩塩構造の 3b サイトに位置するリチウムを過剰に引き抜くことにより構造不安定性が増加することに起因すると考えられる。

【0009】

本発明者は、このようなコバルト酸リチウムの構造変化の原因に着目し、実験および検討を重ねた結果、層状岩塩構造の 3b サイト (リチウム) の一部をマグネシウムで置換することにより構造安定化を図ることが可能であることを見出し、以下の発明を案出するに至った。

【0010】

第1の発明に係る非水電解質二次電池は、負極と、リチウムを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、非水電解質とを備え、正極活物質は、リチウムを含有する層状岩塩構造を有しかつリチウムの一部がマグネシウムで置換された酸化物からなるものである。

【0011】

マグネシウムが層状岩塩構造における八面体3bサイトに位置した場合、そのイオン半径は0.86 Åであり、リチウムが八面体3bサイトに位置した場合のイオン半径0.90 Åと近似している。したがって、マグネシウムが八面体3bサイトに置換されることにより、層状岩塩構造が安定化される。それにより、過剰のリチウムを挿入および脱離しても相変化を起こし難い酸化物が得られる。その結果、酸化物の高容量密度化を図ることができ、非水電解質二次電池の容量密度を向上させることが可能となる。

【0012】

酸化物は、組成式 $Li_aMgbM1O_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であり、組成式において $a+2b=1$ 、 $0 < a < 1$ および $0 < b < 0.5$ であり、M1はコバルト、マンガン、鉄およびニッケルよりなる群から選択された1種以上の金属である。特に、 $0.5 \leq a < 1$ および $0 < b \leq 0.25$ であることが好ましい。それにより、リチウム遷移金属複合酸化物の高容量密度化が十分に図られる。

【0013】

酸化物は、組成式 $Li_aMgbCoO_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であり、組成式において $a+2b=1$ 、 $0 < a < 1$ および $0 < b < 0.5$ であってもよい。特に、 $0.5 \leq a < 1$ および $0 < b \leq 0.25$ であることが好ましい。それにより、コバルト酸リチウムの高容量密度化が十分に図られる。

【0014】

酸化物のリチウムの一部は、電気化学的にマグネシウムで置換されてもよい。あるいは、酸化物のリチウムの一部は、化学的にマグネシウムで置換されてもよい。

【0015】

酸化物のリチウムの一部は、カチオンがマグネシウムであるイミド塩またはスルホン酸塩を含む非水電解質により電気化学的にマグネシウムで置換されてもよい。特に、酸化物のリチウムの一部は、カチオンがマグネシウムであるスルホニルイミド塩を含む非水電解質により電気化学的にマグネシウムで置換されてもよい。

【0016】

第2の発明に係る正極活物質は、リチウムを吸蔵および放出可能な正極活物質であって、リチウムを含有する層状岩塩構造を有しかつリチウムの一部がマグネシウムで置換された酸化物からなるものである。

【0017】

本発明に係る正極活物質においては、層状岩塩構造における八面体3bサイトの一部をマグネシウムで置換することにより、層状岩塩構造が安定化される。それにより、過剰のリチウムを挿入および脱離しても相変化を起こし難い酸化物が得られる。その結果、酸化物からなる正極活物質の高容量密度化が図られる。

【0018】

第3発明に係る正極活物質の製造方法は、リチウムを含有する層状岩塩構造を有する酸化物におけるリチウムの一部を電気化学的にマグネシウムで置換するものである。

【0019】

本発明に係る正極活物質の製造方法によれば、層状岩塩構造における八面体3bサイトの一部をマグネシウムに置換することにより、層状岩塩構造が安定化される。それにより、過剰のリチウムを挿入および脱離しても相変化を起こし難い酸化物が得られる。その結果、酸化物の高容量密度化が図られる。

【0020】

リチウム塩（電解質）を含む非水電解質中に負極と酸化物を含む正極とが配置されたセルを作製し、セルの充電を行うことにより酸化物中のリチウムの一部を引き抜いた後、リチウム塩（電解質）を含む非水電解質をマグネシウム塩（電解質）を含む非水電解質に交換し、セルの放電を行うことによりマグネシウムを酸



化物に挿入してもよい。

【0021】

この場合、非水電解質の交換により容易に酸化物中のリチウムの一部をマグネシウムで置換することができる。

【0022】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の一実施の形態に係る非水電解質二次電池およびその製造方法について説明する。

【0023】

本実施の形態に係る非水電解質二次電池は、負極、正極および非水電解質により構成される。

【0024】

負極としては、例えば、リチウム (Li) を吸蔵および放出可能な黒鉛等の炭素材料、リチウム金属、リチウム合金等が用いられる。

【0025】

正極活物質としては、リチウムを含有する層状岩塩構造を有しかつリチウムの一部がマグネシウム (Mg) で置換されたリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、 $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{FeO}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Mg}_b\text{NiO}_2$ 等を用いることができる。これらの組成式において $a+2b=1$ 、 $0<a<1$ および $0<b<0.5$ である。特に、 $0.5\leq a<1$ および $0<b\leq 0.25$ であることが好ましく、例えば $a=0.8$ および $b=0.1$ 程度とする。それにより、リチウム遷移金属複合酸化物の高容量密度化が十分に図られる。

【0026】

上記のリチウム遷移金属複合酸化物は、後述するように、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 等におけるリチウム (Li) の一部をマグネシウム (Mg) で化学的または電気化学的に置換することにより形成される。

【0027】

非水電解質の非水溶媒 (有機溶媒) としては、一般の非水電解質二次電池にお

いて使用される非水溶媒（有機溶媒）を用いることができる。例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、環状エーテル、鎖状エーテル、フッ化カーボネート等から選択される少なくとも1種を用いることができる。有機溶媒に加えるリチウム塩（電解質）としては、一般の非水電解質二次電池において使用されるリチウム塩（電解質）を用いることができ、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{COCF}_3)$ 、 LiAsF_6 等から選択される少なくとも1種を用いることができる。非水電解質は、これに限定されず、非水電解質二次電池用の種々の非水電解質を用いることができる。

【0028】

図1は LiCoO_2 の層状岩塩構造を示す図であり、(a)はキュービック表示であり、(b)はヘキサゴナル表示である。

【0029】

図1において、酸素(O)が白丸印で表され、コバルト(Co)が網掛けの丸印で示され、リチウム(Li)が斜線の丸印で示されている。

【0030】

LiCoO_2 の層状岩塩構造は、酸素がA-B-C積層の立方最密充填配列した基本骨格を有し、アニオンの数とカチオンの数とが等しく、酸素の八面体の間隙すべてがカチオンで占有されている。また、コバルトおよびリチウムがそれぞれ(111)酸素層間の八面体3aサイトおよび八面体3bサイトに単独層を形成して交互に積層されている。

【0031】

本実施の形態では、八面体3bサイトのリチウムの一部をマグネシウムで置換することにより、層状岩塩構造を安定化させる。それにより、過剰のリチウムを挿入および脱離しても層変化を起こし難いリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。

【0032】

以下、リチウム遷移金属複合酸化物のリチウムの一部をマグネシウムで電気化



学的に置換することにより正極活物質を形成する方法について説明する。

【0033】

まず、リチウム塩（電解質）を含む非水電解質中に負極とリチウム遷移金属複合酸化物（正極活物質）を含む正極とが配置されたセルを作製し、セルの充電を行うことによりリチウム遷移金属複合酸化物中のリチウムの一部を引き抜く。その後、リチウム塩（電解質）を含む非水電解質をマグネシウム塩（電解質）を含む非水電解質に交換し、セルの放電を行う。それにより、リチウム遷移金属複合酸化物中のリチウムの一部がマグネシウムで置換される。

【0034】

この場合、マグネシウム塩（電解質）として、イミド塩またはスルホン酸塩を用いることにより電気化学的に3bサイトのリチウムの一部をマグネシウムで置換することが可能となる。

【0035】

イミド塩としては、 $((CF_3SO_2)_2N)_2Mg$ 、 $((C_2F_5SO_2)_2N)_2Mg$ 、 $((C_4F_9SO_2)(CF_3SO_2)N)_2Mg$ 、 $((C_6F_5SO_2)(CF_3SO_2)N)_2Mg$ 、 $((C_8F_{17}SO_2)(CF_3SO_2)N)_2Mg$ 、 $((CF_3CH_2OSO_2)_2N)_2Mg$ 、 $((CF_3CF_2CH_2OSO_2)_2N)_2Mg$ 、 $((HCF_2CF_2CH_2OSO_2)_2N)_2Mg$ 、 $((CF_3)_2CHOSO_2)_2N)_2Mg$ 等を用いることができる。

【0036】

また、スルホン酸塩としては、 $(CF_3SO_3)_2Mg$ 、 $(CH_3SO_3)_2Mg$ 、 $(C_4F_9SO_3)_2Mg$ 、 $(C_6F_5SO_3)_2Mg$ 、 $(C_6H_5SO_3)_2Mg$ 、 $(C_8F_{17}SO_3)_2Mg$ 等を用いることができる。

【0037】

上記のイミド塩およびスルホン酸塩のうち1種類を用いてもよく、あるいは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】

なお、この電解質は、非水溶媒（有機溶媒）に0.1～1.5Mの濃度で溶解されて使用され、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0039】

また、電気化学的にリチウム (Li) をマグネシウム (Mg) で置換する際の非水溶媒 (有機溶媒) としては、通常の電池用非水溶媒を用いることができる。例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類等を用いることができる。

【0040】

環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、これらの水素の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能であり、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネート等が挙げられる。

【0041】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ、これらの水素の一部または全部がフッ素化されているものも用いることが可能である。

【0042】

エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

【0043】

環状エーテル類としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

【0044】

鎖状エーテル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエー

テル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等が挙げられる。

【0045】

ニトリル類としては、アセトニトリル等が挙げられ、アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0046】

本実施の形態の方法により形成された正極活物質は、安定な層状岩塩構造を有する。それにより、過剰のリチウムを挿入および脱離しても相変化が起こり難い。したがって、正極活物質の高容量密度化が図られ、非水電解質二次電池の容量密度が向上される。

【0047】

【実施例】

（実施例1）

実施例1では、図2に示す試験セルを作製し、リチウムの一部がマグネシウムで置換されたコバルト酸リチウムの放電容量を測定した。

【0048】

図2に示すように、セル容器10内に正極1、負極2および参照極3が配置される。正極1と負極2との間にはセパレータ4が挿入される。また、セル容器10内には非水電解質5が注入される。

【0049】

本実施例1では、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、炭素からなる導電剤およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) からなる結着剤をそれぞれ重量比 90 : 5 : 5 で混合することにより合剤を作製し、この合剤に *N*-メチルー 2-ピロリドンを加え、スラリーを作製した。このスラリーをアルミニウム箔からなる集電体に塗布することにより正極1を形成した。負極2および参照極3には、金属

リチウムを用いた。

【0050】

非水電解質としては、エチレンカーボネート（EC）およびジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（体積比EC：DEC＝50：50）に、溶質として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1モル／リットルの割合で溶解させた非水電解質（リチウム塩を含む非水電解質）と、溶媒として γ -ブチロラクトン（ $(\text{CH}_2)_3\text{OCO}$ ）に溶質としてビストリフルオロメチルスルホニルイミドマグネシウム（ $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})_2\text{Mg}$ ）を1モル／リットルの割合で溶解させた非水電解質（マグネシウム塩を含む非水電解質）とを用いた。

【0051】

このようにして作製された試験セルを次の方法により定電流で充放電させ、正極活物質の評価を行った。非水電解質および充放電条件を表1に示す。また、マグネシウムによるリチウムの置換前後でのコバルト酸リチウムの放電曲線の測定結果を図3に示す。

【0052】

【表1】

サイクル数	充放電 状況	非水電解質	容量 mA/g	電流密度 mA/cm ²
1 サイクル目	充電	LiPF_6 EC/DEC	120	1
	放電	LiPF_6 EC/DEC	110	1
2 サイクル目	充電	LiPF_6 EC/DEC	150	1
	放電	$\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ γ -BL	60	0.025
	放電	LiPF_6 EC/DEC	124	0.025
3 サイクル目	充電	LiPF_6 EC/DEC	135	0.05
	放電	LiPF_6 EC/DEC	136	0.05

【0053】

表1において、 γ -ブチロラクトンを γ -BLと表記し、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドマグネシウムを $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ と表記している。

【0054】

まず、1サイクル目では、セル容器10内に上記のリチウム塩を含む非水電解

質を注入し、試験セルの充電を行った後、放電を行った。充放電時の電流密度は 1 mA/cm^2 である。この場合、充電容量密度は 120 mAh/g となり、放電容量密度は 110 mAh/g となった。

【0055】

次に、2 サイクル目では、セル容器 10 内に上記のリチウム塩を含む非水電解質を注入した状態で試験セルの充電を行った。それにより、正極活物質のコバルト酸リチウムからリチウム (Li) が引き抜かれる。充電時の電流密度は 1 mA/cm^2 である。

【0056】

その後、セル容器 10 内の非水電解質を上記のマグネシウム塩を含む非水電解質と入れ換え、試験セルの放電を行った。それにより、正極活物質のコバルト酸リチウムにマグネシウム (Mg) が挿入され、リチウム (Li) の一部と置換される。この場合の放電時の電流密度は 0.025 mA/cm^2 である。

【0057】

次に、セル容器 10 内の電解質を上記のリチウム塩を含む非水電解質と入れ換え、試験セルの放電を行った。放電時の電流密度は 0.025 mA/cm^2 である。この場合、放電容量密度は 124 mAh/g となった。

【0058】

さらに、3 サイクル目では、セル容器 10 内に上記のリチウム塩を含む非水電解質を注入した状態で試験セルの充電を行った。充電時の電流密度は 0.05 mA/cm^2 である。この場合、充電容量密度は 135 mAh/g となった。

【0059】

次いで、試験セルの放電を行った。放電時の電流密度は 0.05 mA/cm^2 である。この場合、放電容量密度は 136 mAh/g となった。

【0060】

このように、コバルト酸リチウムからリチウムを引き抜き、リチウムの一部をマグネシウムで置換することにより、容量密度が 123% 向上した。

【0061】

(実施例 2)

実施例 2 では、リチウム (Li) の一部をマグネシウム (Mg) で置換する前後のコバルト酸リチウムの構造変化を XRD (X 線回折) 測定により確認した。

【0062】

XRD 測定では、線源に Cu (40 kV, 40 mA) を用い、スキャン速度を 1 度/分として 2θ が 10 度～80 度の範囲を測定した。

【0063】

図 4 はマグネシウムによるリチウムの置換前後の正極の XRD パターンの測定結果を示す図である。

【0064】

図 4 において、マグネシウムによるリチウムの置換前の XRD パターンを細い実線で下側に示し、マグネシウムによるリチウムの置換後の XRD パターンを太い実線で上側に示す。

【0065】

黒の菱形印は、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) の反射ピークであり、白の丸印は、Al₂O₃ の反射ピークを示す。Al₂O₃ の反射ピークは、集電体の表面の酸化アルミニウムからの反射によるものである。

【0066】

図 4 に示すように、マグネシウムによるリチウムの置換前におけるリチウム CoO₂ の反射ピークとマグネシウムによるリチウムの置換後におけるリチウム CoO₂ の反射ピークとで、変化がない。これは、マグネシウムによるリチウムの置換によりリチウム CoO₂ の相変化がないことを示している。

【0067】

このように、LiCoO₂ のリチウム (Li) の一部をマグネシウム (Mg) で置換した場合に、構造変化が生じないことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

LiCoO₂ の層状岩塩構造を示す図である。

【図 2】

リチウムの一部がマグネシウムで置換されたコバルト酸リチウムを正極活物質



として用いた試験セルを示す図である。

【図 3】

マグネシウムによるリチウムの置換前後でのコバルト酸リチウムの放電曲線の測定結果を示す図である。

【図 4】

マグネシウムによるリチウムの置換前後の正極の X R D パターンの測定結果を示す図である。

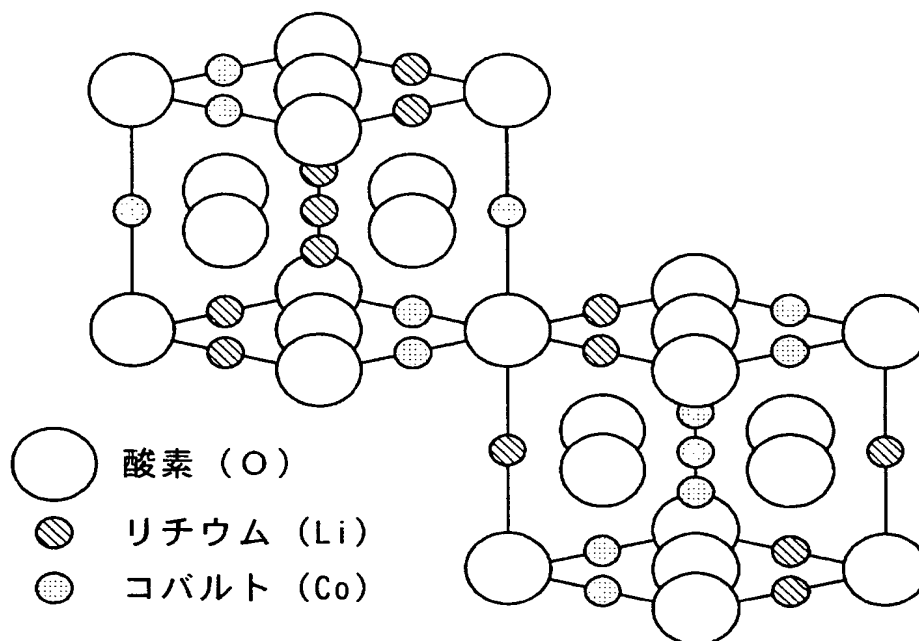
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 参照極
- 4 セパレータ
- 5 非水電解質
- 10 セル容器

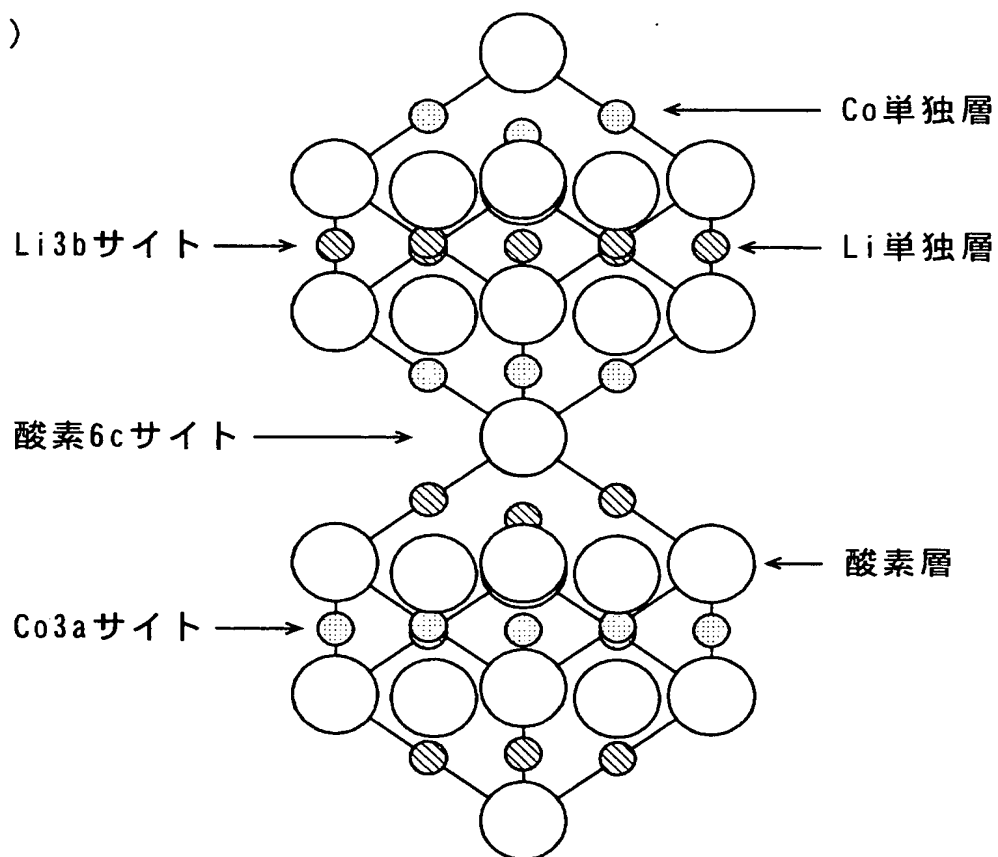
【書類名】 図面

【図 1】

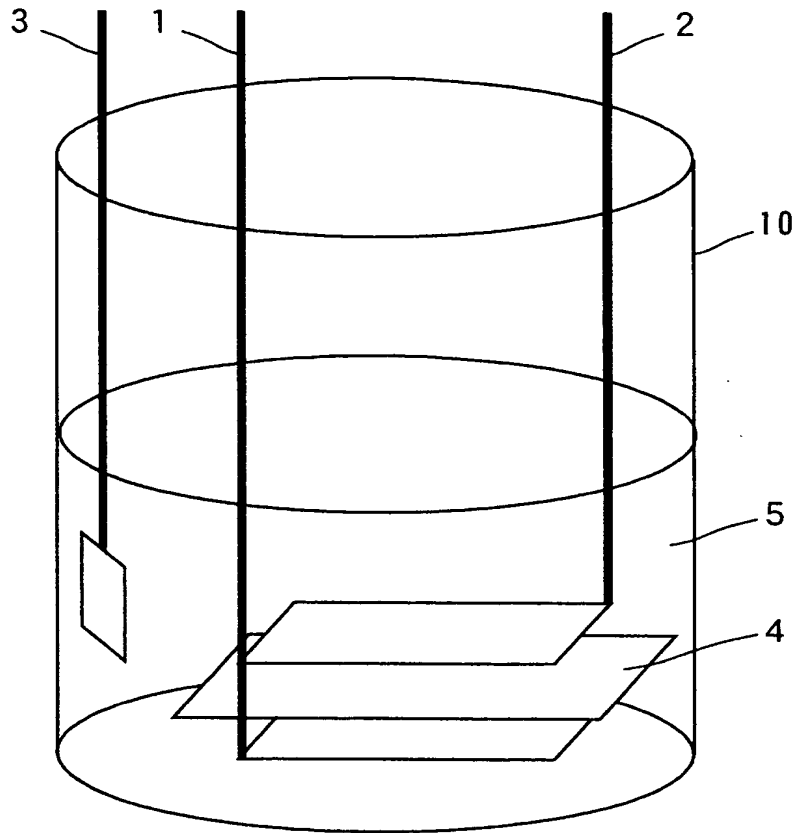
(a)



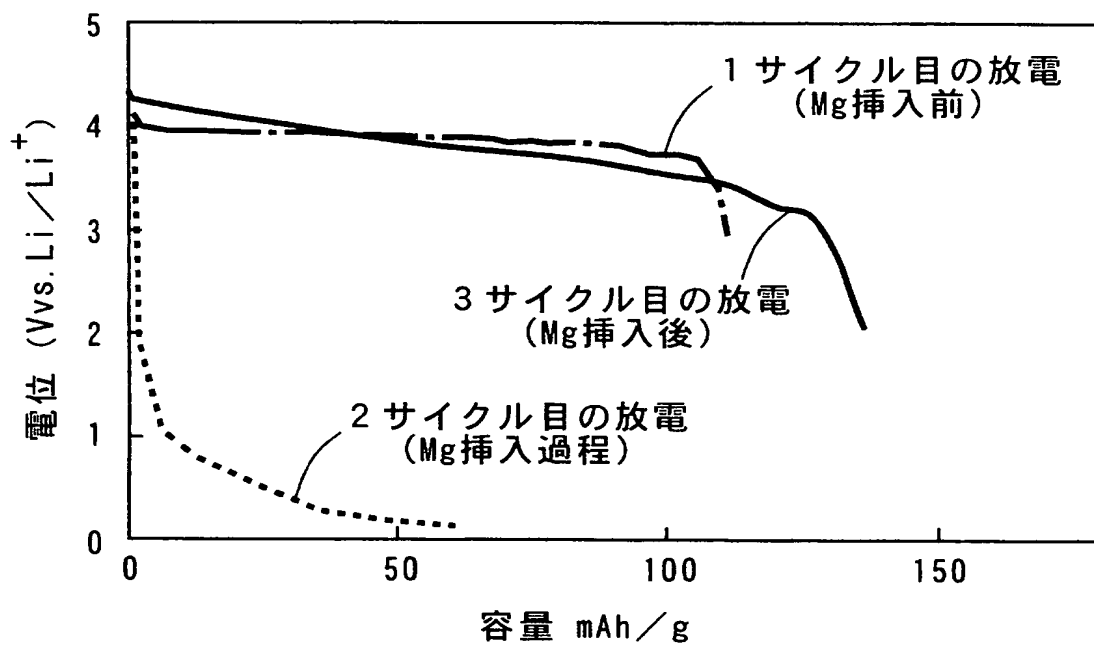
(b)



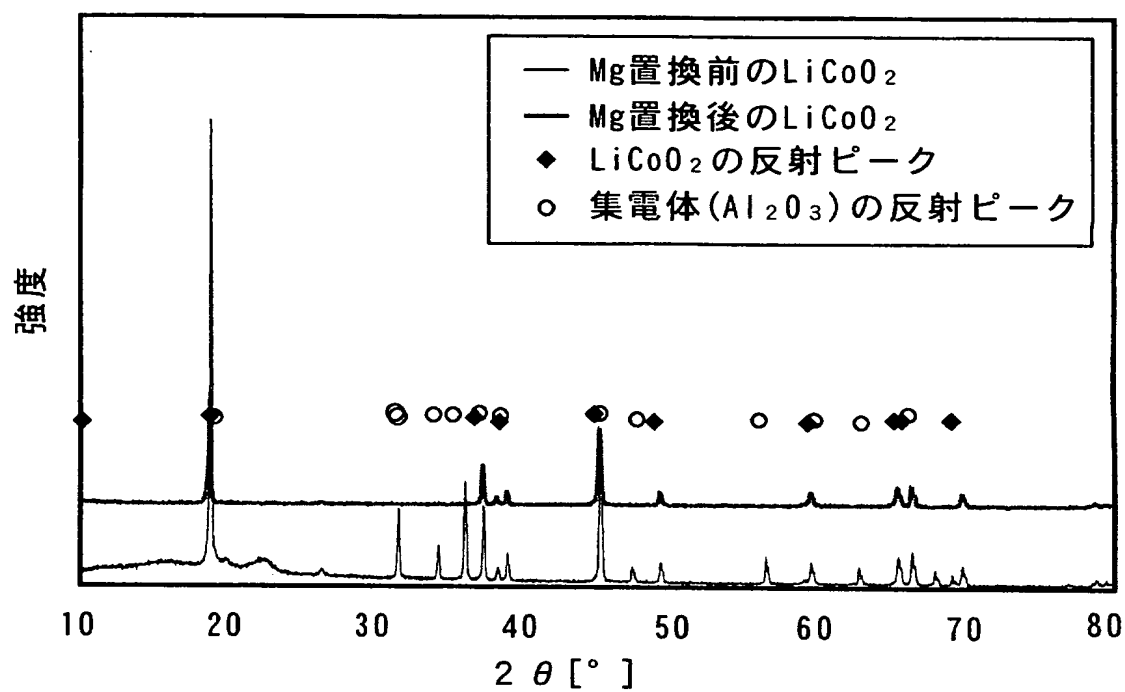
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容量密度の向上が可能な非水電解質二次電池、正極活物質およびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 正極活物質としては、リチウム (Li) を含有する層状岩塩構造を有しかつリチウム (Li) の一部がマグネシウム (Mg) で置換されたリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物は、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiNiO_2 等における Li の一部を Mg で化学的または電気化学的に置換することにより形成される。リチウム塩を含む非水電解質 5 中に負極 2 とリチウム遷移金属複合酸化物 (正極活物質) を含む正極 1 とが配置されたセルを作製し、セルの充電を行うことによりリチウム遷移金属複合酸化物中の Li の一部を引き抜く。その後、Li を含む電解質を Mg を含む電解質に交換し、セルの放電を行うことにより、リチウム遷移金属複合酸化物中の Li の一部を Mg で置換する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
氏 名	三洋電機株式会社